

4

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION

LTD

AN 1994-283038 [35] WPIDS

DNN N1994-223123 DNC C1994-129007

TI Laminated film for capacitor film or packing goods - has core of thermotropic liq. crystalline polymer and skin of thermoplastic resin.

DC A85 A92 L03 P73 T03 V01 X12

PA (TORA) TORAY IND INC

CYC 1

PI JP 06210814 A 19940802 (199435)\* 6p <--

ADT JP 06210814 A JP 1993-5165 19930114

PRAI JP 1993-5165 19930114

AN 1994-283038 [35] WPIDS

AB JP 06210814 A UPAB: 19941021

Laminated film comprises a core of thermotropic liq. crystal. polymer and skin layer(s) of thermoplastic resin laminated on the surface(s) of the core.

USE/ADVANTAGE - The laminated film has high handling workability and high mechanical properties and controlled configuration. It is used as base film for magnetically recording medium and capacitor film and for packing goods.

Dwg.0/0

4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-210814

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7016-4F		
7/02	1 0 1	9267-4F		
27/20	Z	8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-5165	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 1 月 14 日	(72)発明者	南沢 秀仁 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	阿部 晃一 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 積層フィルム

(57)【要約】

【構成】サーモトロピック液晶ポリマを芯層とし、該芯層両面の最表層が熱可塑性樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。

【効果】高い機械強度を有し、かつフィルム表面の粗大突起が少ないため、テープの薄膜化が進み、フィルム表面形態が製品の性能を左右する磁気記録媒体用ベースフィルムとして特に有用である。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サーモトロピック液晶ポリマを芯層とし、該芯層両面の最表層が熱可塑性樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 サーモトロピック液晶ポリマおよび熱可塑性樹脂がポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 芯層両面の最表層の熱可塑性樹脂の片側の層と、もう一方の側の層の厚さの比が1.0～1.5であることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項4】 芯層の厚さが積層フィルム全厚さの10～80%であることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリエチレンナフタレートの主成分とするポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項6】 熱可塑性樹脂層が平均粒径10～200nmの無機粒子または有機粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は積層フィルム、詳しくは磁気記録媒体用、コンデンサー用、包装用などとして好適な積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から磁気記録媒体用、コンデンサー用フィルムとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルムが広く用いられている。しかしこれらフィルムは、各用途におけるフィルムの薄膜化の要求に応えられるだけの十分な機械強度を有していなかった。また特開平1-110554には、機械特性の向上を目的として、ポリエステルと液晶ポリエステルからなる組成物をフィルム化することが示されているが、このような方法の場合、フィルム表面形態の制御が難しく、表面に粗大な突起が形成されるため、均一な表面が要求される磁気記録媒体用途等には好ましくない。特開平2-253920においては液晶性ポリマに接着性を有する非液晶性ポリマを積層し、機械特性と接着性を改良することが検討されているが、フィルムの表面が接着性を有するポリマの場合にはフィルムの取り扱い性が不良となるため、本発明で好ましく用いられる磁気記録媒体用途等には適さない。また該特許には5層積層としてフィルム最表層を非接着性ポリマとすることも示されているが、この場合、3種類以上のポリマが必要であり、押出し、製膜装置が複雑となるため、操作が煩雑になり、コストアップにもつながるため好ましくなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような問

題点を改善し、簡便な操作により、大幅なコストアップなしで十分な機械特性（ヤング率）を有し、かつ表面に粗大な突起が存在しない良好な特性のフィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、サーモトロピック液晶ポリマを芯層とし、該芯層両面の最表層が熱可塑性樹脂からなることを特徴とする積層フィルムに関するものである。

【0005】 本発明における熱可塑性樹脂は特に限定されず、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド等公知のものをを用いることができるがポリエステル、特にエチレンテレフタレート、エチレン2,6-ナフタレート、エチレン $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート単位を主要構成成分とするポリエステルの場合、本発明の効果を奏するに望ましい。ポリエステルの中でもエチレン2,6-ナフタレートに代表されるポリエチレンナフタレートが特に好ましい。また本発明の熱可塑性樹脂はヒートシール性、ホットメルト接着性等の接着性を有しない樹脂の場合製膜工程、加工工程で取り扱い易く特に好ましい。

【0006】 サーモトロピック液晶ポリマの種類も特に限定されず、例えばエチレンテレフタレート/パラヒドロキシ安息香酸共重合体、2,6-ナフトエ酸/パラヒドロキシ安息香酸共重合体等公知のものを使用することができるがサーモトロピック液晶ポリエステルの場合に本発明の効果を奏するに望ましい。また、積層の構成としては特に限定されないが、3層構造の場合に操作の煩雑さ、大幅なコストアップを伴わないため好ましい。

【0007】 特に限定されないが、芯層両面の最表層の熱可塑性樹脂層の片側の層と、もう一方の側の層の厚さの比は1.0～1.5、好ましくは1.0～1.3であることが望ましい。両面の熱可塑性樹脂層の比率を上記範囲とすることは熱可塑性樹脂層とサーモトロピック液晶ポリマ層の機械特性の差によるフィルムのカール等の不都合な現象を抑制するのに有効である。

【0008】 また、サーモトロピック液晶ポリマ層の厚さが積層フィルム全厚さの10～80%、好ましくは20～70%であることは本発明の効果を奏するに有効である。

【0009】 また、熱可塑性樹脂がポリエチレンナフタレートの主成分とするポリエステルであることは本発明の効果を奏するに有効である。

【0010】 特に限定されないが、本発明の熱可塑性樹脂層には無機粒子または有機粒子を含有しているとより好ましい。無機粒子としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等が、有機粒子としてはエチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられるが、これらに限るものではない。また粒子の粒径

(3)

としては10～2000nm、好ましくは20～1500nmのものを、含有量0.01～20重量%の範囲で用いることができる。

【0011】本発明を構成する熱可塑性樹脂、サーモトロピック液晶ポリマは、上記組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンド、または共重合してもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤などの無機または有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもかまわない。

【0012】次に本発明フィルムの製造方法について説明する。

【0013】本発明で用いる熱可塑性樹脂およびサーモトロピック液晶ポリマとしては従来から公知の方法により得られるものをを用いることができる。この熱可塑性樹脂に粒子を含有せしめる方法としては、重合前、重合中、重合後のいずれに添加してもよいが、熱可塑性樹脂がポリエステルの場合にはポリエステルのジオール成分であるエチレングリコールなどに、スラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法、ペント式の二軸混練押出機により粒子粉末または粒子の水スラリー等を用いてポリマと混合する方法が好ましく用いられる。

【0014】延伸方法としては、十分乾燥させた熱可塑性樹脂およびサーモトロピック液晶ポリマを2または3台の押し機を用い、3層以上のマニホールド、合流ブロックを用いて合流させ、口金から芯層がサーモトロピック液晶ポリマ、最表層両面が熱可塑性樹脂となるように3層以上のシートとして押し出し、20～60℃のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、両者の熔融粘度の差を1000ポイズ以下にしておくことが延伸破れがなく積層厚さ斑をなくすために極めて有効である。次にこの未延伸フィルムを延伸する。延伸方法としては、一軸延伸、または逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法を用いることができる。特に、未延伸フィルムを公知のステンターを用い横方向にのみ延伸する一軸延伸法は縦延伸のプロセスが省かれ、コストダウンにつながり、延伸破れや積層厚さの斑が発生しにくい極めて有効である。延伸温度はポリマの種類によって必ずしも一定ではないが、熱可塑性樹脂のガラス転移点以上冷結晶化温度以下の範囲の温度で行なうのが一般的である。また、延伸速度は長手、横方向とも1000～50000%/min、延伸倍率は2.0～6.0倍の範囲が好適である。次に、必要に応じて熱処理を行なう。熱処理条件としては、定長下、微延伸下、弛緩状態のいずれかで、熱可塑性樹脂の融点～〔熱可塑性樹脂の融点-100℃〕の範囲で0.5～60秒間行なうことが好適である。

【0015】

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次のとおりであ

る。

【0016】(1)熱可塑性樹脂層の厚さの比、サーモトロピック液晶ポリマの厚さの比率

熱可塑性樹脂層中に粒子を含有する場合は、2次イオン質量分析装置(SIMS)を用いて、熱可塑性樹脂層中の粒子の内で最も高濃度の粒子に起因する元素と熱可塑性樹脂の炭素元素の濃度比( $M^+/C^+$ )を粒子濃度とし、表面から厚さ方向への分析を行なう。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く、表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなりサーモトロピック液晶ポリマ層との界面で再び粒子濃度が低くなり、粒子濃度が急激に減少する。この厚さを熱可塑性樹脂層の厚さとした。測定条件は次の通り。

【0017】測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS)

ATOMIKA製 A-DIDA3000

測定条件

1次イオン種 :  $O_2^+$

1次イオン加速電圧 : 12kV

1次イオン電流 : 200nA

ラスター領域 : 400 $\mu$ m $\square$

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 :  $6.0 \times 10^{-9}$  Torr

E-GUN : 0.5kV-3.0A

【0018】なお、熱可塑性樹脂層に含有される粒子が有機粒子の場合はSIMSでの測定が難しいので、表面からエッチングしながら、X線光電子分析、赤外分析等により上記同様の深さ方向分析を行ない熱可塑性樹脂層の厚さを求めることができる。

【0019】また、電子顕微鏡等による断面観察で粒子濃度の変化や、ポリマの違いによるコントラストの差から積層界面を認識し各層の厚さを求めることができる。

【0020】上記方法で得られた各層の厚さから熱可塑性樹脂層の厚さの比、サーモトロピック液晶ポリマの厚さと積層フィルム全厚さの比率を求める。

【0021】(2)平均粒径

フィルムからポリマをプラズマ灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件はポリマは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、粒子画像をイメージアナライザーで処理する。SEMの倍率は、およそ2000～100000倍、また、1回の測定視野が1辺がおよそ10～50 $\mu$ mから適宜選択する。観察箇所を変えて粒子数5000個以上で粒径とその体積分率から次式で体積平均粒径dを求めた。

【0022】 $d = \sum d_i \cdot N v_i$

ここで $d_i$ は粒径、 $N v_i$ はその粒径の粒子の体積分率である。

【0023】また、上記プラズマ灰化処理法では粒子がダメージを受ける場合は、フィルム断面を透過型電子顕

(4)

微鏡 (TEM) を用い、3000～100000倍で観察する。TEMの切片厚さは約1000オングストロームとし、場所を変えて100視野以上測定し、上記の式から体積平均粒径 $d$ を求めた。

#### 【0024】(3) ヤング率

ASTM-D-882にしたがって、インストロン式の引張り試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。

#### 【0025】(4) 粗大突起の数

測定面(100cm<sup>2</sup>)同士を2枚重ね合わせて、静電気力で密着させる(印加電圧5.4kV)。2枚のフィルム間で粗大突起の高さを判定し、1.4μm(5重環)以上のものを粗大突起としてカウントした。なお、光源にはハロゲンランプに564nmのバンドパスフィルターををかけて用い、 $n=5$ で測定した。この時の1.4μm以上の突起の数が10個/100cm<sup>2</sup>以下の場合に特性良好、10個/100cm<sup>2</sup>より多い場合は、磁気テープとした時のドロップ・アウトが多くなる等、画質の低下を招くため特性不良とした。

#### 【0026】

【実施例】本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 【0027】実施例1

公知の方法により得られたポリエチレンナフタレートにエチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体粒子(粒径300nm)を含有させたものを押出機1に供給し290℃で熔融し、粒子を含有しないパラヒドロキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレートが6/4のモル比からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを押出機2に供給し300℃で熔融し、これらのポリマを3層口金を用いて両表層がポリエチレンナフタレート、芯層がサーモトロピック液晶ポリエステルとなるように合流積

層し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30℃のキャストリング・ドラムに巻きつけて冷却固化し、3層構造(ポリエチレンナフタレート/サーモトロピック液晶ポリエステル/ポリエチレンナフタレート)の未延伸フィルムとした。この未延伸フィルムをステンターを用いて120℃にて横方向に5.0倍延伸した。延伸速度は3000%/minで行なった。この一軸延伸フィルムを定長下で、205℃にて5秒間熱処理し、全厚さ10μmの積層フィルムを得た。この積層フィルムの片側のポリエチレンナフタレートの厚さは2.0μm、他方の側のポリエチレンナフタレートの厚さも2.0μmであり、その比は1.0であった。またサーモトロピック液晶ポリエステル層の厚さは6.0μmであり、該層のフィルム全厚さに対する比率は60%であった(表1)。このフィルムのヤング率は、長手方向が1800kg/mm<sup>2</sup>、幅方向が1050kg/mm<sup>2</sup>と非常に高い値が得られ、フィルム表面の1.4μm以上の粗大突起の数も2個/100cm<sup>2</sup>と少なく良好であった(表2)。

【0028】実施例2～実施例6、比較例1～比較例3 実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂、サーモトロピック液晶ポリマの種類、サーモトロピック液晶ポリマ層の厚さ比率、含有粒子の種類等を変えて、延伸方法を変更して表1の積層フィルムを得た。本発明の要件を満足する場合、高いヤング率が得られ、かつフィルム表面の粗大突起の少ない、優れたフィルムが得られた。しかし、本発明の要件を満たさない場合、ヤング率、フィルム表面の粗大突起共に満足するものを得ることはできなかった(表2)。

#### 【0029】

#### 【表1】

(5)

表 1

	熱可塑性樹脂層				サーモトロピック液晶ポリマ層		備考
	樹脂の種類	両側の厚さの比	粒子の種類	平均粒径 (nm)	ポリマの種類	全厚さに 対する比率 (%)	
実施例 1	ポリエチレン ナフタレート	1. 0	a	300	A	60	
実施例 2	ポリエチレン テレフタレート	1. 1	a	800	A	50	
実施例 3	ポリエチレン ナフタレート	1. 05	シリカ	230	B	70	
実施例 4	ポリエチレン ナフタレート	2. 0	炭酸カルシウム	1020	B	30	
実施例 5	ナイロン 6	1. 0	炭酸カルシウム	500	C	90	
実施例 6	ポリエチレン ナフタレート	1. 0	a 酸化ジルコニウム	350 100	A	55	
比較例 1	ポリエチレン ナフタレート	-	a	300	-	-	単層
比較例 2	-	-			A	100	単層
比較例 3	ポリエチレン テレフタレート	-	-	-	A	40	芯層：熱可塑性樹脂 表層：ポリマ A

粒子 a : エチルビニルベンゼン/ジニルベンゼン共重合体  
 サーマトロピック液晶ポリマ A : ポリエチレンテレフタレート/パラヒドロキシ安息香酸 (40/60 モル%) 共重合体  
 サーマトロピック液晶ポリマ B : ポリエチレンテレフタレート/パラヒドロキシ安息香酸 (20/80 モル%) 共重合体  
 サーマトロピック液晶ポリマ C : 2, 6-ナフトエ酸/パラヒドロキシ安息香酸 (45/55 モル%) 共重合体

【表 2】

(6)

表 2

	ヤング率 ( $\text{kg/mm}^2$ )		粗大突起の数 1.4 $\mu\text{m}$ 以上 (個/100 $\text{cm}^2$ )
	長手方向	幅方向	
実施例 1	1800	1050	2
実施例 2	1500	1000	1
実施例 3	2200	1500	3
実施例 4	1350	980	0
実施例 5	2400	1450	5
実施例 6	1460	1100	2
比較例 1	680	645	3
比較例 2	3000	1200	87
比較例 3	1350	970	82

【0030】

【発明の効果】本発明は、サーモトロピック液晶ポリマを芯層として、該芯層両面の最表層を熱可塑性樹脂とすることにより、取り扱いし易く、公知の技術では難しかった、高い機械特性を有し、フィルム表面形態の制御されたフィルムとしたものである。

【0031】本発明フィルムの用途は特に限定されない

が、テープの薄膜化が進み、高い機械特性が要求され、また表面形態が製品の特性を大きく左右する磁気記録媒体用ベースフィルムとして特に有用である。また、サーモトロピック液晶ポリマの有する特性、例えば、ガス、水蒸気遮断性を生かした用途にももちろん用いることができる。